

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-35509

(P 2001-35509A)

(43) 公開日 平成13年2月9日 (2001.2.9)

(51) Int. Cl. ⁷			識別記号		F I		テーマコード* (参考)	
H 0 1 M	8/02		H 0 1 M	8/02	P	4F071		
C 0 8 J	5/18		C 0 8 J	5/18		4J002		
C 0 8 K	3/24		C 0 8 K	3/24		5G301		
	5/109			5/109		5H026		
	5/41			5/41				
審査請求			未請求	請求項の数 1 1	O L	(全 9 頁)	最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願平11-205309	(71) 出願人	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22) 出願日	平成11年7月19日 (1999. 7. 19)	(74) 上記 1 名の復代理人	100086586 弁理士 安富 康男 (外1名)
		(71) 出願人	598134215 本間 格 茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技術 院電子技術総合研究所内
		(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン伝導性膜

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性の高い電解質膜と、水に代わる高沸点プロトン伝達物質を複合したプロトン伝導性膜を得ることができ、高温動作に対応した燃料電池を提供する。

【解決手段】 炭素を主骨格に有する有機重合体と、金属-酸素結合による3次元架橋構造体とを有する膜状体であり、かつ、膜内にイオン伝達物質を有するイオン伝導性膜において、前記イオン伝達物質は、比誘電率が20以上であり、沸点が150℃以上であることを特徴とするイオン伝導性膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素を主骨格に有する有機重合体と、金属-酸素結合による3次元架橋構造体とを有する膜状体であり、かつ、膜内にイオン伝達物質を有するイオン伝導性膜において、前記イオン伝達物質は、比誘電率が20以上であり、沸点が150℃以上であることを特徴とするイオン伝導性膜。

【請求項2】 イオン伝導性膜のイオン種がプロトンであり、膜内にプロトン伝導性付与剤を有することを特徴とする請求項1記載のイオン伝導性膜。

【請求項3】 イオン伝達物質が炭酸プロピレン、炭酸エチレン、及び、スルホラン類からなる群から選択される少なくとも1つのものであることを特徴とする請求項1又は2項記載のイオン伝導性膜。

【請求項4】 金属-酸素結合による3次元架橋構造体が、ケイ素-酸素結合により形成されていることを特徴とする請求項1、2又は3記載のイオン伝導性膜。

【請求項5】 プロトン伝導性付与剤が、無機固体酸であることを特徴とする請求項2、3又は4記載のイオン伝導性膜。

【請求項6】 プロトン伝導性付与剤が、無機固体酸であって、該無機固体酸が金属-酸素結合と共有結合を有していることを特徴とする請求項2、3、4又は5記載のイオン伝導性膜。

【請求項7】 有機重合体が、主鎖末端部及び／又は側鎖に加水分解性シリル基を有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6記載のイオン伝導性膜。

【請求項8】 有機重合体が、主鎖末端部及び／又は側鎖に加水分解性シリル基を有し、該加水分解性シリル基を介して3次元架橋構造体と共有結合により結合していることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6又は7記載のイオン伝導性膜。

【請求項9】 有機重合体が、ポリエーテルであることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載のイオン伝導性膜。

【請求項10】 有機重合体が、ポリテトラメチレンオキシドであることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9記載のイオン伝導性膜。

【請求項11】 プロトン伝導性付与剤が、タングストリン酸であることを特徴とする請求項2、3、4、5、6、7、8、9又は10記載のイオン伝導性膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、イオン伝導性膜に関するものであり、より詳細には固体高分子型燃料電池や化学センサー、イオン交換膜等で用いられるイオン伝導性膜、主としてはプロトン伝導性膜に関する。

【0002】

【従来の技術】本発明の従来技術を、主として燃料電池用のプロトン伝導性膜に関して述べる。燃料電池は発電

効率が高く、環境性に優れており、現在大きな課題となっている環境問題、エネルギー問題の解決に貢献可能な次世代の発電装置として期待されている。

【0003】燃料電池は、電解質の種類によりいくつかに分類されるが、この中でも固体高分子型燃料電池は、他のいずれの方式に比べても小型かつ高出力であり、小規模オンサイト型、移動体（車載）用、携帯用の燃料電池として次世代の主力とされている。

【0004】現状では、固体高分子型燃料電池はまだ実用段階に至っていないが、試作、あるいはテスト段階で用いられている燃料電池の電解質膜は、パーフルオロアルキレンを主骨格とし、一部にパーフルオロビニルエーテル側鎖の末端にスルホン酸基、カルボン酸基等のイオン交換基を有するフッ素系膜が主として用いられている。このようなフッ素系膜としては、Nafion[®]膜（Du Pont社、USP4,330,654）、Dow膜（Dow Chemical社、特開平4-366137）、Aciplex[®]膜（旭化成工業（株）社、特開平6-342665）、Flemion[®]膜（旭硝子（株）社）等が知られている。

【0005】現状の固体高分子型燃料電池は、室温から80℃程度の比較的低い温度領域で運転される。この運転温度の制限は以下のような要因による。

- ・用いられているフッ素系膜が130℃近辺にT_gを有し、これよりも高温領域ではプロトン伝導に寄与しているイオンチャネル構造が破壊されてしまう。実質的には100℃以下でしか使用できない。
- ・水をプロトン伝導媒体として使用するため、水の沸点である100℃を超えると加圧が必要となり、装置が大がかりとなる。

【0006】運転温度が低いことは、燃料電池にとっては次のようなデメリットを生じる。

- ・発電効率が低くなる。
- ・触媒のCOによる被毒が顕著に起こる。

【0007】運転温度が100℃以上になると発電効率は向上し、更に廃熱利用が可能となるためにより効率的にエネルギーを活用できる。また、運転温度を140℃まで上昇させることができれば、効率の向上、廃熱利用だけではなく、触媒材料選択の幅が広がり、安価な燃料電池を実現することができる。

【0008】運転温度を上昇させるため、今まで種々の検討が行われている。代表的な検討はフッ素膜の代わりとなる耐熱性の芳香族含有高分子材料の検討、例えば、ポリベンズイミダゾール（特開平9-110982）、ポリエーテルスルホン（特開平10-21943、特開平10-45913）、ポリエーテルエーテルケトン（特開平9-87510）等であるが、いずれも極めて剛直な高分子化合物であり、電極形成の際、破損等の可能性が高いという問題がある。また、これら芳香族系高分子材料はプロトン伝導性を付与するため、スルホン酸基、リン酸基等の酸性基で修飾されており、水可溶性又

は水膨潤性となっている。水可溶性の場合には燃料電池のような水が生成する系には適用できず、また水膨潤性の場合にも膨潤による応力で電極を破損したり、膨潤による膜の強度低下で膜破損が起こる可能性がある。従って、現在の所、種々の検討にも関わらず、充分な高温（100℃以上）で耐久性を有し、機械的性能等を満足したプロトン伝導性膜はまだ存在しない。

【0009】一方、上記の課題にも挙げたように、現在のプロトン伝導性膜ではプロトン伝達の役割を担う物質として、水の存在が必須であることも高温動作を困難にしている原因の一つである。Nafion[®]に代表されるプロトン伝導性膜は、その膜中の水の含有量によりプロトン伝導性能が大きく左右され、水が存在しない場合にはプロトン伝導性を示さない。このため、100℃を超える高温では加圧が必要となり、装置への負担が大きくなる。特に150℃を超える場合にはかなりの高圧が必要となるため、燃料電池のコストアップになるだけでなく、安全性の面からも好ましくない。

【0010】また、現在のように室温から80℃程度で運転する場合においても、水が必須であるという点は大きな課題の一つである。常時水を存在させるためには、例えば水素等の燃料を加湿状態にして送り込む必要がある。燃料加湿による膜中の水分管理は精力的に研究されているが、このような厳密かつ複雑な水分管理が必要なこと自体が燃料電池の構造を複雑化させたり、故障等の原因となる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような課題を解決するものであって、耐熱性の高い電解質膜と、水に代わる高沸点プロトン伝達物質を複合したプロトン伝導性膜を得ることができ、高温動作に対応した燃料電池を実現することができる。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明1は、炭素を主骨格に有する有機重合体と、金属-酸素結合による3次元架橋構造体とを有する膜状体であり、かつ、膜内にイオン伝達物質を有するイオン伝導性膜において、前記イオン伝達物質は、比誘電率が20以上であり、沸点が150℃以上であることを特徴とするイオン伝導性膜である。また、本発明2は、イオン伝導性膜のイオン種がプロトンであり、膜内にプロトン伝導性付与剤を有することを特徴とする本発明1のイオン伝導性膜である。

【0013】本発明1において、イオンとはリチウム等のアルカリ金属イオン、及び本発明2で述べるように、プロトンを指す。前述したように、高温でイオン（特にプロトン）伝導が可能な膜を得るためには、高温でも構造変化を起こさない安定な膜と、高温においても気化が容易に起こらないイオン伝達物質が必要である。

【0014】従来のフッ素系プロトン伝導性膜は、有機高分子の固体（結晶及び／又はアモルファス）状態を利

用したものであって、高温になって有機高分子が軟化した場合にはイオンチャネル構造が失われ、プロトン伝導性を失う。これを防ぐためには軟化温度の高い芳香族系の高分子や無機架橋体を用いる。しかしながらこれらの芳香族系高分子、無機架橋体はいずれも非常に剛直であり、取り扱い時や電極作製時に破損しやすくなる。

【0015】本発明1では、有機重合体の適度な柔軟性と無機3次元架橋構造体の耐熱性を併せ持たせることを目的として、炭素を主骨格に有する有機重合体と、ケイ素、チタン、ジルコニウム等の金属酸化物3次元架橋構造体を複合化した膜を作製する。本発明1で用いる有機重合体は、140℃で分解が起こらず、酸により主鎖構造が分解されないものである。

【0016】ここで、有機重合体とは、たとえば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド、ポリヘキサメチレンオキシド等のポリエーテル類；テトラエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、オクタエチレングリコール、デカエチレングリコール等の直鎖状ジオール類；ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリル酸n-プロピル、ポリ（メタ）アクリル酸イソプロピル、ポリ（メタ）アクリル酸n-ブチル、ポリ（メタ）アクリル酸イソブチル、ポリ（メタ）アクリル酸sec-ブチル、ポリ（メタ）アクリル酸tert-ブチル、ポリ（メタ）アクリル酸n-ヘキシル、ポリ（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、ポリ（メタ）アクリル酸n-オクチル、ポリ（メタ）アクリル酸イソオクチル、ポリ（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、ポリ（メタ）アクリル酸デシル、ポリ（メタ）アクリル酸ラウリル、ポリ（メタ）アクリル酸イソノニル、ポリ（メタ）アクリル酸イソボロニル、ポリ（メタ）アクリル酸ベンジル、ポリ（メタ）アクリル酸ステアaryl等のポリ（メタ）アクリル酸類；ポリアクリルアミド、ポリN-アルキルアクリルアミド、ポリ2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のアクリルアミド類；ポリ酢酸ビニル、ポリ蟻酸ビニル、ポリプロピオン酸ビニル、ポリ酪酸ビニル、ポリn-カプロン酸ビニル、ポリイソカプロン酸ビニル、ポリオクタン酸ビニル、ポリラウリン酸ビニル、ポリパルミチン酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリトリメチル酢酸ビニル、ポリクロロ酢酸ビニル、ポリトリクロロ酢酸ビニル、ポリトリフルオロ酢酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリビバル酸ビニル等のビニルエステル類；ポリビニルアルコール；ポリビニルブチラール等のアセタール樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン等のポリオレフィン類；ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂；等が挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。また、これらの共重合体等を使用してもよく、これら有機重合体は1種類以上を混合して使用することもできる。

【0017】また、これら有機重合体は、イオン伝導物質や無機3次元架橋構造体との相溶性を勘案して極性基を側鎖に導入してもよい。特に、ポリオレフィン類やフッ素樹脂においては共重合等の手法により、カルボン酸基、水酸基、スルホン酸基、リン酸基等の極性基を導入することが望ましい。

【0018】本発明1に於ける有機重合体の分子量は重量平均分子量で50以上50万以下である。ここで、重量平均分子量が50未満になると有機重合体の柔軟化機能が十分に発揮できず、一方、50万を超えると無機3次元架橋構造体との複合による耐熱性向上の効果が低くなる。

【0019】このように、柔軟成分である有機重合体と耐熱成分である無機3次元架橋構造体を複合することにより、十分な耐熱性と取り扱いや電極作製が可能な適度な柔軟性を併せ持つ膜が達成できる。ここで十分な耐熱性とは、100℃以上であることを言い、好ましくは140℃以上を指す。

【0020】本発明1のイオン伝導性膜においては、膜内にイオン伝達物質を有する。ここでは、主としてプロトン伝導について述べる。これまでのプロトン伝導性膜においては、プロトン伝達物質として水を用いている場合がほとんどであるが、100℃以上では水の蒸発が起こり、十分なプロトン伝導性能を発揮することができない。100℃未満であっても水の水蒸気圧が充分高い温度では、適度な加湿を必要とし、これが燃料電池装置自体を複雑にする要因となっている。

【0021】本発明1ではイオン伝達物質として比誘電率が20以上であり、かつ沸点が150℃以上のものを使用する。ここで、比誘電率が高いとイオン供給物質（イオン性化合物、特に、プロトンの場合には本発明2で述べたプロトン伝導性付与剤）とイオンとのクーロン力が弱くなりイオン解離が可能となる。また、イオンがイオン伝達物質に対して適度な親和性を有するようになり、イオン伝導性能が向上する。

【0022】具体的な好ましい比誘電率の値としては、比誘電率が20以上、より好ましくは30以上、更に好ましくは40以上である。比誘電率が20以上のイオン伝達物質であればイオン解離が起こるが、比誘電率が20未満のイオン伝達物質を使用すると、イオン解離が起こらず、十分なイオン伝導性が確保できない。

【0023】また、本発明のイオン伝導性膜は100℃以上で用いることが目的であるため、イオン伝達物質の沸点は150℃以上のものを用い、好ましくは沸点200℃以上のものを用いる。具体的には、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、スルホラン、3-メチルスルホラン、ジメチルスルホキサイド、ジメチルホルムアミド、N-メチルオキサゾリジノン、N、N-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルスルホラン、2、4-ジメチル

スルホラン、グリセリン等が挙げられる。これらのイオン伝達物質は単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。また、安定性等を増すために、沸点が十分に高ければ他の溶剤を併用してもよく、場合によってはプロトン伝導性向上の為、少量の水を併用してもよい。

【0024】本発明2にあげたように、イオン伝導性膜において、イオン種がプロトンである場合は、膜内にプロトン伝導性付与剤を有する。プロトン伝導性付与剤は、プロトンを放出するいわゆる酸化化合物を用いる。酸の種類としてはリン酸、硫酸、スルホン酸、カルボン酸、ホウ酸、無機固体系、及びその誘導体等を用いることができ、また、これらを併用してもよい。

【0025】本発明の膜を得るための一例を挙げる。有機重合体と、金属-酸素結合の3次元架橋構造を形成するプレカーサーとして金属アルコキシドとを混合する。この際、適当な溶媒を用いてもよい。溶媒としてはメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類を使用するのが一般的であるが、これらに限定されるものではなく、有機重合体と金属アルコキシドの混合に使用可能であればよい。

【0026】この溶液に、イオン伝達物質と必要に応じてプロトン伝導性付与剤を加え、前駆溶液とする。この溶液をキャスト、コート等の公知の方法により膜状とした後、室温から300℃程度までの任意の温度で加温する、いわゆるsol-gelプロセスを経ることにより、目的とする膜を得ることができる。

【0027】乾燥の際には自然乾燥、加熱乾燥、オートクレーブによる加圧加熱等、公知の方法を使用してもよい。加熱温度は、3次元架橋構造が形成可能な温度であり、また、有機重合体等が分解しない範囲であれば特に限定される事はない。膜厚は特に規定されないが、通常、10μm~1mmの厚みとする。

【0028】有機重合体と無機3次元架橋構造体の比率は特に規定されないが、重量比率で3:97~97:3までの比率で有ることが好ましい。有機重合体が3重量%未満であれば膜の柔軟化効果は期待できず、また、無機3次元架橋構造体が3重量%未満では、耐熱性向上の効果は見込めない。イオン伝達物質は膜重量100に対して5以上であることが好ましい。いずれもこれ未満では良好なイオン伝導性は望めない。プロトン伝導性付与剤を加えてプロトン伝導性膜とする場合には、膜重量100に対して5以上であることが好ましい。これ未満では良好なプロトン伝導性は望めない。イオン伝達物質、プロトン伝導性付与剤の添加量上限は特になく、膜の物性を損なわない範囲であればできるだけ多量添加することが望ましい。

【0029】ここで、金属アルコキシドとしては、例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシ

ラン、テトラ-*t*-ブトキシシラン、あるいは、これらのモノアルキル、ジアルキル等のアルコキシシリケート、テトラエトキシチタン、テトラ-イソプロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラ-*t*-ブトキシチタン、あるいは、これらのモノアルキル、ジアルキル体、アセチルアセトン等の架橋反応速度制御基置換体を含むアルコキシチタネート及びそのオリゴマー、及びアルコキシジルコネート等が挙げられる。

【0030】また、3次元架橋構造体の生成を加速するために、反応系内に水を存在させておいてもよいし、触媒として塩酸、リン酸等の酸を加えておいてもよい。3次元架橋構造の生成は塩基によっても加速されるため、塩基触媒、例えばアンモニア等を用いてもよい。本発明7であげるように、有機重合体の末端及び/又は側鎖に加水分解性シリル基等を有する金属アルコキシドを有する場合には、上記のように別途金属アルコキシドを加えても良いし、金属アルコキシドを新たに加えなくても3次元架橋構造が達成できる。

【0031】ここで挙げた製造方法は一例であって、例えば、あらかじめ有機重合体と金属-酸素結合の3次元架橋構造体からなる膜を形成してからプロトン伝導性付与剤、イオン伝達物質を含む液体に膜を浸してプロトン伝導性付与剤及びイオン伝達物質をドーブする方法、多孔質の無機3次元架橋構造体を形成しておいて有機重合体溶液、又は有機重合体の前駆体であるモノマーにひたして複合、モノマーを添加した場合には重合過程を経た後、プロトン伝導性付与剤及びイオン伝達物質をドーブする方法、あらかじめ有機重合体の膜を用意し、これに金属アルコキシド溶液を接触して膨潤させた後に *s o l - g e l* プロセスを行い、更にその後プロトン伝導性付与剤及びイオン伝達物質をドーブする方法等を行うことができる。

【0032】特に、最後に挙げたあらかじめ有機重合体膜を形成しておく方法においては、有機重合体が、共有結合による架橋構造又は水素結合や結晶化等による疑似架橋構造を有していてもよい。また、*s o l - g e l* プロセス中に有機重合体を架橋させてもよく、膜とした後に、電子線や紫外線により有機重合体を架橋させてもよい。

【0033】本発明1により、膜の耐熱性と物性の両立、更に高温でも安定に存在するイオン伝達物質を併せて使用することにより、目的とする高温でのイオン伝導性膜が実現できる。

【0034】本発明2により、膜の耐熱性と物性の両立、更に高温でも安定に存在するプロトン伝達物質、及びプロトン伝導性付与剤を併せて使用することにより、目的とする高温でのプロトン伝導性膜が実現できる。

【0035】本発明3は、イオン伝達物質が炭酸プロピレン、炭酸エチレン、及び、スルホラン類からなる群から選択される少なくとも1つのものであることを特徴と

する本発明1又は2のイオン伝導性膜である。

【0036】本発明のイオン伝導性膜で用いるイオン伝達物質としては、本発明1で述べたように、比誘電率が20以上であり、沸点が150℃以上のものを用いるが、本発明3で挙げたように炭酸プロピレン、炭酸エチレン、スルホラン類の中から選択して用いることが特に好ましい。ここでスルホラン類とは、スルホラン、及び、その置換体である3-メチルスルホラン、2, 4-ジメチルスルホラン等を指す。これらは比誘電率がそれぞれ、65、90、43であり、プロトン伝達性能を発揮するのに充分大きな値を取り、一方、沸点がそれぞれ242℃、238℃、287℃であり、例えば、プロトン伝導性膜として考えた場合、燃料電池を100℃で運転する場合においては液体として充分安定に存在する。即ち、これらのイオン伝達物質を用いることにより、100℃以上の高温においても安定にイオンを伝達できる。これらのイオン伝達物質は単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。また、安定性等を増すために、沸点が充分に高ければ他の溶剤を併用してもよいし、場合により、プロトン伝導性を更に向上させる為、少量の水を併用してもよい。

【0037】本発明4は、金属-酸素結合による3次元架橋構造体が、ケイ素-酸素結合により形成されていることを特徴とする本発明1、2又は3のイオン伝導性膜である。

【0038】本発明1で述べたように、有機重合体とケイ素、チタン、ジルコニウム等の金属酸化物3次元架橋構造体の複合膜により高温でも作動可能なイオン伝導性膜を達成できるが、ここで用いる無機3次元架橋構造体は、本発明4で挙げたように、ケイ素-酸素結合を有する、いわゆるシルセスキオキサン、あるいはシリカと呼ばれる構造が好ましい。この様な膜を形成するためには、本発明1で挙げたアルコキシシリケート類を用いる事ができる。アルコキシシリケートは、耐酸性、耐熱性が良好であり、アルコキシチタネートやアルコキシジルコネートよりも安価であり、反応性の制御も容易であり、経済的にも製造プロセスの面からも非常に有利となる。

【0039】本発明5は、プロトン伝導性付与剤が、無機固体酸であることを特徴とする本発明2、3又は4のイオン伝導性膜である。

【0040】本発明2で述べたように、本発明のイオン伝導性膜をプロトン伝導性膜として使用する場合には、膜内にプロトン伝導性付与剤を有する。プロトン伝導性付与剤は、リン酸、硫酸、スルホン酸、無機固体酸、及びその誘導体等を用いることができるが、この中でも、有機リン酸モノエステル、有機硫酸モノエステル、有機スルホン酸、無機固体酸が好ましく用いることができ、プロトン伝導性膜からのブリードアウトが起きにくい点から無機固体酸が特に好ましい。

【0041】ここで、有機リン酸モノエステルとは、モノオクチルフォスフェート、モノドデシルフォスフェート、モノオレイルフォスフェート等であり、有機硫酸モノエステルとはドデシル硫酸、オクチル硫酸等であり、有機スルホン酸とはラウリルスルホン酸、ステアリルスルホン酸等である。これらの有機酸は本発明のプロトン伝導性膜が有する有機重合体と相互作用を有し、加熱等の環境ストレスが起こっても、これらプロトン伝導性付与剤が膜からブリードアウトすることを防ぐことができる。

【0042】また、無機固体酸とは、無機オキソ酸を指し、その中でもタングストリン酸、モリブドリン酸等のケギン構造、ドーソン構造を有するものが好ましく用いることができる。本発明においては、これら有機酸、無機固体酸を複数以上併用してもよい。

【0043】本発明6は、プロトン伝導性付与剤が、無機固体酸であって、該無機固体酸が金属-酸素結合と共有結合を有していることを特徴とする本発明2、3、4又は5のイオン伝導性膜である。

【0044】本発明5で述べたように、プロトン伝導性付与剤として、無機固体酸を用いることができるが、この中でも、無機オキソ酸であって、これらに含まれる金属-酸素結合が本発明のイオン伝導性膜が有する無機3次元架橋構造体と共有結合で結合しているものが好ましく用いることができる。このような結合を有していると、加熱等の環境ストレスが起こっても、プロトン伝導性付与剤の膜からのブリードアウトや分解等を防ぐことができるため、高温であっても安定したプロトン伝導性を達成することができる。例えば、具体的な例として、無機固体酸としてタングストリン酸、無機3次元架橋構造がケイ素-酸素結合によるものである場合、ケイ素-酸素-タングステンの共有結合が形成されているものを指す。この結合が生じているかどうかは、赤外吸収スペクトル、 Si^{29} -NMRスペクトル等で確認できる。

【0045】本発明7は、有機重合体が、主鎖末端部及び／又は側鎖に加水分解性シリル基を有することを特徴とする本発明1、2、3、4、5又は6のイオン伝導性膜である。

【0046】本発明のイオン伝導性膜は、有機重合体、無機3次元架橋構造体を含むが、有機重合体の末端部及び／又は側鎖に加水分解性シリル基を有する有機重合体を用いる事が好ましい。

【0047】ここで、加水分解性シリル基とは、水と反応してシラノール($Si-OH$)生成するものであって、例えば、ケイ素に1以上のメトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、等のアルコキシ基、塩素等が結合したものを指す。

【0048】有機重合体の末端部及び／又は側鎖に加水分解性シリル基を有するものの具体例としては、ポリブ

ロピレングリコールの末端部に加水分解性シリル基が結合したもの(鍾淵化学工業社製、商品名「サイリル」)、ポリイソブチレンの末端部及び／又は側鎖に加水分解性シリル基が結合したもの(鍾淵化学工業社製、商品名「EPION」)、ポリアクリレート末端部及び／又は側鎖に加水分解性シリル基が結合したもの(鍾淵化学工業社製、商品名「ゼムラック」)等が市販されている。また、その他のポリマーであっても、例えば末端部や側鎖に水酸基、アミノ基を有する重合体であれば、市販の3-トリエトキシシリルプロピルイソシアネート(信越シリコーン社製、商品名「KBE9007」)を反応することにより、また、末端部及び／又は側鎖にハロゲン基を有する重合体であれば、3-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミン含有加水分解性シリル化合物を反応することにより、末端部及び／又は側鎖に加水分解性シリル基を有する有機重合体を容易に製造することができる。また、重合可能な不飽和結合等の官能基を有する加水分解性シリル化合物を有機重合体モノマーと共重合することによっても末端部及び／又は側鎖に加水分解性シリル基を有する有機重合体を容易に製造することができる。

【0049】このような末端部及び／又は側鎖に加水分解性シリル基を有する有機重合体を用いる場合には、別の無機3次元架橋構造を生成するブリカーサーを加えなくても、末端部の加水分解シリル基が無機3次元架橋構造体を形成するが、更に別の無機3次元架橋構造を生成するブリカーサーを加えてもよい。

【0050】本発明8は、有機重合体が、主鎖末端部及び／又は側鎖に加水分解性シリル基を有し、該加水分解性シリル基を介して3次元架橋構造体と共有結合により結合していることを特徴とする本発明1、2、3、4、5、6又は7のイオン伝導性膜である。

【0051】本発明7で述べたような末端部及び／又は側鎖に加水分解性シリル基を有する重合体を用いた場合、あるいは、加水分解性シリル化合物に有機重合体と反応可能な官能基、例えばイソシアネート基、ビニル基、エポキシ基等を有する化合物を無機架橋ブリカーサーとして用いた場合、有機重合体と無機3次元架橋構造体は共有結合で結合した形となり、分子レベルで有機化合物と無機化合物が複合化した、いわゆる有機無機ハイブリッド膜となる。このような膜になると、無機化合物による熱安定化効果がより高まり、高温で用いるイオン伝導性膜としては極めて望ましい。

【0052】本発明9は、有機重合体が、ポリエーテルであることを特徴とする本発明1、2、3、4、5、6、7又は8のイオン伝導性膜である。

【0053】有機重合体は、本発明1で述べたように、ポリエーテル類、ポリ(メタ)アクリル酸類、アクリルアミド類、ビニルエステル類、ポリビニルアルコール、アセタール樹脂、ポリオレフィン類、フッ素樹脂等を用

いることができるが、この中でも、イオン伝達物質や無機 3 次元架橋構造体との相溶性を勘案すると、ポリエーテルを用いることがより好ましい。

【0054】本発明 10 は、有機重合体が、ポリテトラメチレンオキシドであることを特徴とする本発明 1、2、3、4、5、6、7、8 又は 9 のイオン伝導性膜である。

【0055】本発明 9 で述べたように、本発明においてはポリエーテルを有機重合体として用いることが好ましいが、耐熱性を勘案すると、ポリテトラメチレンオキシドを用いることが更に好ましい。ポリテトラメチレンオキシドの分子量は特に制限されないが、重量平均分子量が 200 以上、2000 以下のものが好ましく用いられる。

【0056】ポリテトラメチレンオキシドの末端に加水分解性シリル基を導入する場合は、本発明 6 の説明で述べたように、イソシアネート基を有する加水分解性シリル化合物とポリテトラメチレンオキシドを適度な温度で反応させることにより、目的の化合物を得ることができる。

【0057】本発明 11 は、プロトン伝導性付与剤が、タングストリン酸であることを特徴とする本発明 2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 のイオン伝導性膜である。

【0058】プロトン伝導性付与剤は、本発明 5 で詳細に説明したが、この中でもタングストリン酸を用いることが特に好ましい。これは熱に対する安定性と、本発明 6 で説明したように無機 3 次元架橋構造体との結合生成を勘案すると、タングストリン酸が良好であるためである。

【0059】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、断りのない限り、使用する化合物、溶媒等は市販品をそのまま用いた。

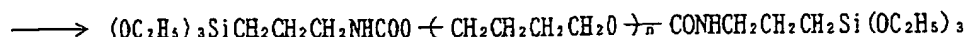
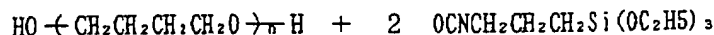
【0060】〔評価法〕

(1) 耐熱性評価

プロトン伝導性膜を、窒素雰囲気下、140℃オープンにて 3 時間加熱した。加熱後の評価は目視、及び折り曲げ官能試験を実施した。

○ … 折り曲げてもわれない、柔軟な膜。

× … 折り曲げで容易に破断するもろい膜、又は膜とらない



【0065】(混合物の作製と製膜) 末端トリエトキシシリルポリテトラメチレンオキシド 1.5 g をイソプロパノール 1.0 g に溶解した。この溶液とは別に、タングストリン酸 (和光純薬社製) 0.75 g、炭酸プロピ

* 【0061】(2) プロトン伝導性評価

本発明のイオン伝導性固体電解質膜 (上記耐熱試験後のもの) の両面に銀ペーストを塗り、乾燥させることにより電極とし、電極・電解質膜複合体 (MEA: Membrane Electrode Assembly) を作成した。電気化学インピーダンス測定装置 (ソラトロン社製、1260 型) を用いて周波数 0.1 Hz ~ 2 MHz の領域で 4 端子インピーダンス測定し、イオン伝導性膜のプロトン伝導度を評価した。なお、測定に置いては電極・電解質複合体サンプルは電氣的に絶縁された密閉容器中に支持され、加湿することなく、窒素雰囲気あるいは乾燥空气中で、温度コントローラーによりセル温度を室温から 140℃まで変化させ、それぞれの温度でプロトン伝導度の測定を行った。代表値として 100℃、140℃での測定値を示した。

【0062】(3) 構造評価 (W-O-Si 結合の確認)

本発明のイオン伝導性固体電解質膜を赤外吸収 (IR) 法により測定し化学的な結合状態を評価した。無機固体酸として 12 タングストリン酸 ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) を用いた場合、固体酸クラスター骨格を形成している (W-O-W) フレームワーク結合の振動モードは半値幅の減少と周波数のシフトが観測された。これは、クラスター骨格の一部が W-O-Si 化学結合に変化していることを示すものである。ゾルゲル法により複合膜を作成する際、末端シラノール基が固体酸表面と化学反応しフレームワークと共有結合を形成したものと考えられる。

【0063】〔実施例 1〕

(末端トリエトキシシリルポリテトラメチレンオキシドの合成) 乾燥したガラス容器にポリテトラメチレンオキシド #650 (重量平均分子量 650: 和光純薬社製) 75.0 g (115.4 mmol) を入れ、続いて 3-トリエトキシシリルプロピルイソシアネート (信越シリコン社製、商品名「KBE-9007」) を 57.1 g (230.8 mmol) 入れ、窒素雰囲気下 60℃にて 120 時間ゆっくり攪拌し、下記式に示すような反応を行った。得られた粘調な液体を $^1\text{H-NMR}$ (DRX-300、ブルカー社製) で測定したところ、末端トリエトキシシリルポリテトラメチレンオキシドと考えて矛盾のないスペクトルが得られた。NMR 検出感度内では不純物シグナルが観察されず、ほぼ純品が得られた。

【0064】

* 【化 1】

レン (和光純薬社製) 0.75 g をイソプロパノール 1.0 g に溶解した溶液を調製した。両者を混合し、1 分間激しく攪拌した後、内径 9 cm のポリスチレンシャーレ (山本製作所社製) に流し込んだ。このシャーレを

60℃に加温した排風式ギアオープンにて12時間加熱したところ、無色透明で柔軟な膜が得られた。

【0066】〔実施例2〕実施例1において、炭酸プロピレンの代わりに炭酸エチレン（和光純薬社製）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして膜を形成した。

【0067】〔実施例3〕実施例1において、炭酸プロピレンの代わりにスルホラン（和光純薬社製）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして膜を形成した。

【0068】〔実施例4〕実施例1において、末端トリエトキシシリルポリテトラメチレンオキシド1.5gの10
イソプロパノール溶液の代わりに、末端トリエトキシシリルポリテトラメチレンオキシド1.41g、フェニル*

*トリエトキシシラン（信越シリコン社製）0.2gのイソプロパノール溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様にして膜を形成した。

【0069】〔比較例1〕Du Pont社製、商品名「Nafion117」をそのまま用いた。

【0070】〔比較例2〕実施例1において、タングストリン酸、炭酸プロピレンを用いず、代わりに硬化触媒として1N塩酸を0.5ml加えたこと以外は、実施例1と同様にして膜を形成した。

【0071】

【表1】

		実施例配合			
		有機重合体	無機架橋プリカーサー	プロトン伝導性付与剤	イオン伝達物質
		配合部数	配合部数	配合部数	配合部数
実施例	1	末端エトキシシリルポリテトラメチレンオキシド#650 100	—	タングストリン酸 50	炭酸プロピレン 50
	2	末端エトキシシリルポリテトラメチレンオキシド#650 100	—	タングストリン酸 50	炭酸エチレン 50
	3	末端エトキシシリルポリテトラメチレンオキシド#650 100	—	タングストリン酸 50	スルホラン 50
	4	末端エトキシシリルポリテトラメチレンオキシド#650 88	フェニルトリエトキシシラン 12	タングストリン酸 50	炭酸プロピレン 50
比較例	1	Nafion117	—	スルホン酸	水
	2	末端エトキシシリルポリテトラメチレンオキシド#650 100	—	—	—

【0072】

※ ※【表2】

性能評価結果				
		耐熱性評価結果	プロトン伝導性評価結果(S/cm)	
			100℃	140℃
実施例	1	○	5.8×10^{-5}	2.7×10^{-6}
	2	○	7.7×10^{-5}	2.6×10^{-6}
	3	○	2.7×10^{-5}	2.3×10^{-6}
	4	○	4.0×10^{-6}	2.8×10^{-6}
比較例	1	×	10^{-9} 未満	10^{-9} 未満
	2	○	10^{-9} 未満	10^{-9} 未満

【0073】

【発明の効果】本発明によれば、有機重合体と無機3次元架橋構造体を複合化した膜を形成することにより、充分な耐熱性を実現し、特定のイオン伝達物質、好ましくはプロトン伝導性付与剤を用いることにより、加湿が不要なプロトン伝導性膜を得ることができる。これによ

り、近年注目を集めている高分子固体電解質型燃料電池の動作温度を100℃以上に上げることができ、この結果、発電効率の向上、触媒のCO被毒の低減を達成することができる。また、動作温度の向上は廃熱利用によるコージェネシステムへの展開も考えられ、劇的なエネルギー効率の向上へとつながる。更に、電解質膜への加湿が

不必要となるため、燃料電池装置の加湿システムが不要
となり、装置の小型軽量化、コストダウンにつながるだ*

*けでなく、直接メタノール型燃料電池への展開も可能と
なる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード* (参考)
C O 8 L 71/00		C O 8 L 71/00	Z
83/02		83/02	
101/16		101/10	
101/10		H O 1 B 1/06	A
H O 1 B 1/06		C O 8 J 5/20	
// C O 8 J 5/20		C O 8 L 101/00	
(74) 上記 2 名の代理人 100086586		F ターム (参考) 4F071 AA47 AB19 AC10 AC13 AF37	
弁理士 安富 康男		AF45 AH15 BB02 BC01 FC01	
(72) 発明者 本間 格		4J002 BB03W BB12W BB17W BD14W	
茨城県つくば市梅園 1 丁目 1 番 4 工業技		BD15W BE02W BE06W BF01W	
術院電子技術総合研究所内		BF02W BG01W BG04W BG05W	
(72) 発明者 野村 茂樹		BG13W CH02W CP02X CP05X	
大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学		CP20X DE187 DG047 DH027	
工業株式会社内		EH006 EV176 EV187 EV237	
		EW047 FD117 GQ00	
		5G301 CD01 CE01	
		5H026 AA06 BB10 CX04 CX05 EE11	
		EE15 EE17 EE18 HH00 HH08	